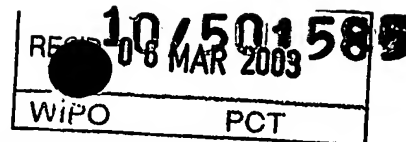


Rec'd PCT/PTO 13 JUL 2004



PCT/CZ03/00001
09.01.03

ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

potvrzuje, že
EIDOS, S.R.O., Zlín, CZ

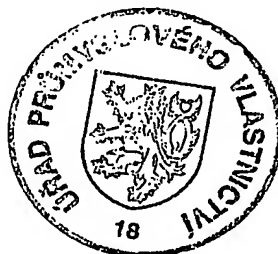
podal(i) dne 16.01.2002

příhlášku vynálezu značky spisu PV 2002 - 184

a že připojený popis a 0 výkres(y) se shodují úplně
s původně podanými přílohami této přihlášky.

*Schneider*¹

Za předsedu: Ing. Schneiderová Eva



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Mikroporézní membránová dutá vlákna s podélně proměnnými mechanickými a filtračními vlastnostmi a způsob jejich přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká mikroporézních membránových dutých vláken s fyzikálně mechanickými a filtračními vlastnostmi proměnnými v průběhu délky vláken od vysoké filtrační kapacity střední části po zvýšené pevnostní vlastnosti koncových částí. Tato membránová dutá vlákna ve formě svazků, záclon nebo jiném uspořádání jsou využitelná pro filtraci kapalin a plynů nebo jiné membránové aplikace.

Dosavadní stav techniky

Porézní struktury v dutých vláknech z krystalizujících polymerů jsou vytvářeny dloužením tzv. prekurzoru, to znamená neporézního vlákna, ve kterém je během procesu zvlákňování vytvořena speciální krystalická struktura, označovaná jako "tvrdě elastická" (hard elastic structure). Ta je zvláštní nejen pro svoji neobyčejně vysokou elasticitu vláken nebo fólií ji obsahujících, ale i pro schopnost tvořit mikroporézní struktury při jejich dloužení nad určitou mez. Mechanismus vzniku tvrdě elastické struktury byl studován a popsán v mnoha odborných publikacích během 60. a 70. let minulého století. Jako příklad lze uvést práci Samuelse, podrobně popisující podmínky přípravy PP vláken s vysokým obsahem tvrdě elastické struktury, vliv tepelného následného zušlechtění na míru elasticity vláken, závislost souhrnného objemu pórů na velikosti deformace za pokojové teploty a další poznatky včetně teoretického výkladu pozorovaných jevů. Popsal rovněž vliv tepelného namáhání vláken protažených za pokojové teploty a vystavených teplotám ve fixovaném protaženém stavu. Poukázal na skutečnost, že takto připravená vlákna mají výbornou pevnost.

Zmíněná práce, stejně jako řada dalších, byla zaměřena především na možnost přípravy polymerních vláken o výborných mechanických vlastnostech, přičemž tvorba dutin byla považována spíše za nežádoucí doprovodný jev. Bylo rovněž poukázáno na skutečnost, že podobné chování vykazují nejen vlákna z polypropylénu, ale i z dalších polymerů, jako je polyetylén, polymetylpentén, polybuten a další.

Souběžně s vývojem vysoce elastických vláken však byla postupně pozornost věnována i praktickému využití mikropórů vznikajících při dloužení polymerů obsahujících tvrdě elastickou strukturu, to znamená přípravě polymerních membrán. Základní princip přípravy mikroporézních membrán technologií dloužení byl poprvé popsán v USP 3.558.764, uvádějícím způsob přípravy mikroporézní folie metodou dloužení neporézní folie z polypropylénu nebo jiných krystalizujících polymerů. V 70.letech byla tato technologie intenzivně rozvíjena v různých detailech a dále patentována.

Obdobný mechanismus tvorby pórů v dutém vlákně z polypropylénu metodou dloužení byl poprvé zmíněn v USP 4.055.696 (Kamada et al. z Mitsubishi Rayon). Podobný způsob přípravy membrán z polyetylénu byl patentován autory Shindo et al. v USP 4.405.688 a USP 4.541.981. Mikroporézní dutá vlákna s extrémně velkými póry a vysokou porezitou připravená z polyetylénu a polypropylénu byla popsána v USP 5.294.338 a USP 5.547.756. Naopak dutá vlákna s velmi malými póry a současně jejich vysokou hustotou byla popsána v USP 5.013.439.

Všechny citované patenty jsou založeny na metodě dloužení vláken či fólií obsahujících tvrdě elastickou strukturu, kdy póry jsou vytvářeny ve dvou krocích: tzv. studeném dloužení prováděném při pokojové teplotě nebo při teplotě pod 370 K, a tzv. horkém dloužení, prováděném při teplotě poměrně blízké teplotě tání daného polymeru. Ve všech případech je proces vzniku porézních struktur popsán jako kontinuální, kdy vznikající porézní duté vlákno nebo fólie vykazuje homogenní parametry ve směru dloužení. Vlákně nebo fólie jsou odvíjeny z cívky, podrobeny studenému a teplému dloužení a opět navíjeny na cívku. Dalším jejich odvíjením jsou pak připravovány svazky nebo záclony, přičemž dalším zpracováním těchto svazků jsou připravovány nejrozličnější typy modulů vhodných pro filtraci kapalin a plynů nebo jiné membránové aplikace.

Jedním z největších problémů, na které naráží membránové filtrační procesy, je vytváření různých vrstev nečistot na povrchu membrány (tzv. filtrační koláč). Tyto vrstvy musí být kontinuálně nebo periodicky odstraňovány, má-li být proces dlouhodobě udržitelný na požadovaném výkonu či průtoku.

Jednou z nejvíce využívaných filtračních aplikací jsou tzv. vnořené či ponořené systémy (tank-submerged type membrane filtration), kdy do nádrže s nečistou kapalinou jsou volně ponořeny svazky nebo záclony dutých vláken opatřených na jednom nebo obou koncích vhodnými koncovkami, umožňujícími odsávat z vnitřních dutin vláken kapalinu prošlou přes jejich porézní stěnu. Sacím čerpadlem nebo podtlakem vyvolaným gravitačně je přes

mikroporézní stěny vláken odsávána čistá kapalina a nečistoty zůstávají v nádrži. Aby nečistoty neulpívaly na povrchu vláken, jsou vlákna vystavena různým metodám agitace, to znamená nuceného pohybu zajišťujícího odpařování nečistot. Agitace může být realizována několika způsoby, např. mechanickým periodickým nuceným kmitáním konců svazků, intenzivním prouděním kapaliny anebo vystavením vláken proudu hrubších bublin vzduchu. Agitace musí být natolik rasantní, aby byl zajištěn dlouhodobý filtrační proces bez výraznějšího zanášení pórů. V každém z uvedených agitačních procesů jsou vlákna mechanicky namáhána, a to zejména v blízkosti koncovek. Toto namáhání může být tak velké, že může být překročena únavová mechanická pevnost vláken.

Únavová pevnost vláken výrazně klesá se zvyšující se porezitou. Podobně výrazně na porezitě závisí i odolnost dutých vláken proti ohybu o malém poloměru, nazývaná odolností proti zalomení. Při velmi rasantní agitaci mohou hydrodynamické síly způsobit natolik ostré zahnutí vláken, že v daném místě dojde k poškození struktury membrány a případně i vzniku trhliny či dokonce přetržení vlákna. Každé takové poškození membrány způsobuje selhání filtračního elementu. Z těchto důvodů nemůže být u membrán s konstantní vysokou porezitou použita agitace libovolně rasantní. Současně je však vysoká porezita žádoucí pro dosažení vysokých měrných filtračních výkonů či průtoků, určujících ekonomiku filtračního procesu. Jedná se tedy o protichůdné požadavky a doposud bylo proto nutné volit určitý kompromis.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky a nevýhody dosavadních typů mikroporézních dutých vláken do značné míry odstraňují mikroporézní membránová dutá vlákna s podélně proměnnými mechanickými a filtračními vlastnostmi podle vynálezu a způsob jejich přípravy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že vlákna, tvořená stěnami se soustavou štěrbinových mikropórů orientovaných ve směru délky vláken, mají velikost a hustotu štěrbinových mikropórů konstantní v příčném řezu vlákna a proměnnou v průběhu délky vlákna tak, že směrem ke koncům vlákna se velikost a hustota štěrbinových mikropórů snižuje.

Mikroporézní membránová dutá vlákna podle vynálezu mohou mít střední část s porezitou 20 až 90 %, s výhodou 40 až 60 %, a koncové části vláken pak s porezitou 10 až 50 %, s výhodou 20 až 40 %. Přitom střední část vláken o vyšší porezitě má délku 0,1 až 10 m, s výhodou 0,5 až 2,0 m, koncové části vláken o nižší porezitě pak mají délku 0,02 až 0,5 m, s výhodou 0,1 až 0,2 m.

Mikroporézní membránová dutá vlákna podle vynálezu jsou vyrobena z polyolefinů, především z polyetylenu, polypropylenu nebo jejich směsí.

Podstata způsobu přípravy mikroporézních membránových dutých vláken podle vynálezu spočívá v tom, že zvlákněním taveniny polymeru se připraví duté neporézní vlákno - prekurzor, který se v neprotáženém stavu žihá při teplotě ne menší než 40 K pod teplotou tání polymeru po dobu alespoň 0,5 h, toto vlákno se dluží o 7 až 50 % za normální teploty rychlostí nejméně 20 % za minutu, následuje dlužení za normální či zvýšené teploty v komoře umožňující délkově periodické tepelné stínění vlákna o alespoň -2 K, přičemž toto dlužení probíhá rychlostí do 50 % za minutu, vzniklý produkt se stabilizuje při teplotě nižší nebo rovné teplotě tepelného stínění, načež se vlákna rozřezou v místech tepelného stínění a paralelně se uspořádají, nejčastěji do svazků nebo záclon.

Tato vlákna jsou do svazků nebo záclon organizována tak, že v okolí koncovek mají vlákna v důsledku tepelného stínění a menšího dlužení nižší porezitu a menší póry, jsou tedy v těchto místech mechanicky podstatně odolnější proti únavovému poškození nebo případnému zalomení. Tento efekt je tím cennější, čím je výraznější výše zmíněná agitace vláken při filtračním procesu, neboť ta jsou mechanicky nejvíce namáhána právě v oblasti koncovek. Naproti tomu zbývající a podstatná část délky vláken má porezitu i velikost pórů vyšší. Filtrační element takových vlastností může proto dosahovat vysokých výkonů či toků a současně být odolným proti mechanickému poškození únavovým lomem v koncích vláken.

V závislosti na délkovém intervalu tepelného stínění je možno modifikovat délku L střední části vlákna o vysoké porezitě k délce l koncové části o menší porezitě, což znamená možnost délkové variability konstrukce filtračních modulů, svazků nebo záclon při zachování NCP (non-constant porous) principu, tedy podstaty vynálezu.

V rámci způsobu přípravy mikroporézních dutých vláken podle vynálezu je možno provádět dlužení HDPE dutých NCP vláken i za normální pokojové teploty, pokud je rychlost dlužení velmi nízká a současně jsou místa se sníženou porezitou chlazena na teplotu nižší oproti okolí.

Pro způsob přípravy dutých vláken podle vynálezu mohou být využity všechny polymery, které vykazují schopnost tvorby tzv. tvrdě elastické struktury, případně i jejich směsi, to znamená nejen polyetylen a polypropylen, ale i polymetylpenten a další.

Příprava membránových dutých vláken o proměnné porezitě v průběhu délky je založena na poznatku, že velikost pórů a porezita vznikající během dlužení jsou silně závislé

nejen na celkovém stupni dloužení, ale i na teplotě. V místě, kde je během dloužení udržována snížená teplota, vykazuje vlákno sníženou porezitu a tedy zvýšenou mechanickou odolnost. Tato citlivost na místní snížení teploty není u různých polymerů stejná. Je výrazně vyšší u HDPE a naopak nižší u PP. Tyto rozdíly souvisí s rozdílným chováním polymerů během dloužení, to znamená zejména se strmostí jejich tahových křivek (závislost napětí na deformaci) získaných za různých teplot.

Hlavním přínosem řešení mikroporézních membránových dutých vláken podle vynálezu je nejen odstranění nedostatku - nutnosti hledání optimální porezity a velikosti pórů s ohledem na požadovanou rasantnost agitace vláken během filtračního procesu, ale i získání velmi efektivního způsobu přípravy filtračních svazků, záclon nebo modulů o požadovaných parametrech bez nutnosti úpravy výrobního souboru. Prostým nastavením výchozí a konečné periody opakování míst se sníženou porezitou, volbou teplotního profilu a rychlosti dloužení lze na jediném zařízení připravovat NCP membránu typu duté vlákno o různé velikosti pórů i porezitě, jakož i o různé konečné délce svazků membrán z nich později připravených, při zachování výhody mechanicky velmi odolných konců.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech je pro testování vlastností membrán používáno metod:

- pro měření průměru a tloušťky vláken mikroskopie kalibrované pomocí objektivového mikrometrického standardu
- pro měření propustnosti pro vzduch volumetrické metody stanovení objemu vzduchu prošlého za určitý čas 5cm kouskem membrány utěsněné voskem do koncovky tlakové hadičky při zaslepeném druhém konci vzorku membrány při tlaku vzduchu 50 kPa tlakovaného dovnitř vlákna
- pro měření propustnosti pro vodu byly použity reálné moduly o celkové ploše vnitřního povrchu vláken 0,5 m² ponořených do nádoby s pitnou vodou a odsávaných na obou koncích odstředivým čerpadlem v sacím režimu při podtlaku -75kPa
- pro hodnocení odolnosti proti ohybu bylo použito jednoduché praktické zkoušky, při které je z kousku vlákna utvořena smyčka překřížením obou konců, která je oběma

konci utahována nad rastrem s milimetrovým krokem, přičemž jako kritérium odolnosti je brán průměr, při kterém dojde v některém místě ke zborcení vlákna.

Příklad 1

HDPE prekurzor byl připraven vytlačováním polymeru Borealis HE 8361 (hustota 963 kg/m³, tavný index 0,5) při teplotě vytlačování 210°C a teplotě vytlačovací hlavy 150°C přes hubici o průměru 4 mm a trn o průměru 3,2 mm bez vnějšího chlazení při výtokové rychlosti 33 cm/min. Vláknem bylo odtahováno rychlostí 140 m/min a navíjeno na cívku.

Výsledný prekurzor měl vnější průměr 320μm a tloušťku stěny 40μm.

Cívka s prekurzorem byla temperována 12 hod při teplotě 120°C.

Studené dloužení 15% bylo provedeno při normální teplotě rychlostí 35%/min.

Teplé dloužení bylo provedeno tak, že část L byla dloužena při 75°C rychlostí 15%/min při konečném dloužícím poměru 150%, část I byla udržována na teplotě 70°C.

Fixace byla provedena při teplotě 70°C po dobu 1 hod.

Po rozřezání a uspořádání vláken byl získán svazek PE filtrační membrány, mající v části L porezitu 55%, propustnost pro vzduch 130 L/m²sb a odolnost proti ohybu 16 mm. V části I měl svazek porezitu 37%, propustnost pro vzduch 67L/m²sb (litrů na metr čtvereční za sekundu při tlaku jeden bar) a odolnost proti ohybu 2 mm. Tahová pevnost vláken byla v obou případech 1,7 N.

Délka části L (filtrační) byla 600 mm, délka části I (kotvící) pak 100 mm.

Z uvedeného svazku 1300 vláken byl tmelením PUR tmelem zhotoven filtrační modul délky 750 mm, který vykazoval propustnost pro vodu 600 L/MHB (litrů na metr čtvereční za hodinu při tlaku jeden bar).

Příklad 2

PP prekurzor byl připraven vytlačováním polymeru Mosten 58312 (tavný index 2,5) při teplotě vytlačování 215 °C a teplotě vytlačovací hlavy 205°C přes hubici o průměru 8 mm a trn o průměru 7 mm při výtokové rychlosti 14 cm/min. Vláknem bylo odtahováno rychlostí 100 m/min a navíjeno na cívku s minimálním potřebným tahem.

Cívka s prekurzorem byla temperována 12 hod při teplotě 145°C.

Studené dloužení 10% bylo provedeno při rychlosti dloužení 35%/min.

Teplé dloužení bylo provedeno tak, že část L byla dloužena při teplotě 130°C rychlostí 5%/min do konečného dloužícího poměru 150%, část I byla udržována na teplotě 120°C.

Fixace byla provedena při teplotě 120°C po dobu 30 min.

Po rozřezání a uspořádání byl získán svazek PP membrány o vnějším průměru 295μm, mající v části L porezitu 54 %, propustnost pro vzduch 95 L/m²sb a odolnost proti ohybu 22 mm. V části I měl svazek porezitu 32 %, propustnost pro vzduch 39 L/m²sb a ohybovou odolnost 6 mm. Tahová pevnost vláken byla v obou případech 2N.

Délka části L byla 600 mm, délka části I 120 mm.

Z uvedeného svazku 1400 vláken byl tmelením získán filtrační modul délky 750 mm, který vykazoval propustnost pro vodu 400 L/MHB.

Příklad 3

Ze směsi 80% HDPE Boréalís HE 8361, 10% HDPE Mobil HMA 014 (hustota 964 kg/m³ a tavný index 4) a 10% PP Mosten 58312 byl připraven prekurzor při teplotě vytlačování 220°C a teplotě vytlačovací hlavy 175 °C přes hubici o průměru 15 mm a tm o průměru 11 mm bez vnějšího chlazení při výtokové rychlosti 4,2 cm/min. Vláknó bylo odtahováno rychlostí 55 m/min bez vnějšího chlazení.

Výsledný prekurzor měl vnější průměr 520μm a tloušťku stěny 80μm.

Cívka s prekurzorem byla temperována 16 hod při teplotě 120°C.

Studené dloužení 20% bylo provedeno při normální teplotě rychlostí 50%/min.

Další dloužení bylo provedeno tak, že část L byla dloužena za normální teploty 23°C při konečném celkovém dloužení 250% rychlostí dloužení 0,003%/min, část I byla udržována na teplotě 20°C (okolní teplota v místnosti byla 17°C).

Po rozřezání a uspořádání membrány a její rozměrové stabilizaci byl získán svazek polyolefinické membrány o průměru 460μm, mající v části L porezitu 46% a propustnost pro vzduch 68 L/m²sb a odolnost proti ohybu 32 mm. V části I měl svazek porezitu 32% a propustnost pro vzduch 27 L/m²sb a odolnost proti ohybu 14 mm. Tahová pevnost vláken byla 5 N.

Délka části L byla 1800 mm, délka části I pak 150 mm.

Z uvedeného svazku 500 vláken byl tmelením zhotoven filtrační modul délky 2000 mm, který vykazoval propustnost pro vodu 350 L/MHB.

Příklad 4

Polyolefinický prekurzor byl připraven za podmínek dle příkladu 3 s tím, že ke směsi polyolefinů byla přimíchána titanová běloba TiO_2 rutilového typu vysoké jemnosti částic (deklarováno 0,23 μm) v koncentraci 0,7% hmotnostních. Ostatní podmínky přípravy prekurzoru zůstaly nezměněny. Výsledný prekurzor měl vnější průměr 540 μm a tloušťku stěny 80 μm .

Cívka s prekurzorem byla temperována 12 hod při 120°C.

Studené dloužení 20% bylo provedeno za normální teploty.

Teplé dloužení do celkového dloužicího poměru 300% bylo provedeno tak, že část L byla udržována na teplotě 85°C, část I na teplotě 80°C.

Fixace byla provedena 30 min při teplotě 80°C.

Vzniklý svazek 400 vláken měl v části L porezitu 58% a propustnost pro vzduch 124 L/ m^2sb , v části I měl porezitu 41% a propustnost pro vzduch 76 L/ m^2sb . Tahová pevnost vláken byla 4 N.

Délka části L byla 1500 mm, délka části I byla 120 mm.

Filtrační modul délky 1600 mm vykazoval propustnost pro vodu 900 L/MHB.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Mikroporézní membránová dutá vlákna s podélně proměnnými mechanickými a filtračními vlastnostmi, tvořená stěnami se soustavou štěrbinových mikropórů orientovaných ve směru délky vláken, v y z n a č u j í c í s e t í m , že velikost a hustota štěrbinových mikropórů je konstantní v příčném řezu vlákna a proměnná v průběhu délky vlákna tak, že směrem ke koncům vlákna se velikost a hustota štěrbinových mikropórů snižuje.
2. Mikroporézní membránová dutá vlákna podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že střední část vláken má porezitu 20 až 90 %, s výhodou 40 až 60 %, a koncové části vláken pak mají porezitu 10 až 50 %, s výhodou 20 až 40 %.
3. Mikroporézní membránová dutá vlákna podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že střední část vláken o vyšší porezitě má délku 0,1 až 10 m, s výhodou 0,5 až 2,0 m, a koncové části vláken o nižší porezitě pak mají délku 0,02 až 0,5 m, s výhodou 0,1 až 0,2 m.
4. Mikroporézní membránová dutá vlákna podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jsou vyrobena z polyolefinů, především z polyetylenu, polypropylenu nebo jejich směsí.
5. Způsob přípravy mikroporézních membránových dutých vláken podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zvlákňováním taveniny polymeru se připraví duté neporézní vlákno - prekurzor, který se temperuje při teplotě ne menší než 40 K pod teplotou tání polymeru po dobu alespoň 0,5 h, toto vlákno se dluží o 7 až 50 % za normální teploty rychlostí nejméně 20 % za minutu, následuje dloužení za normální či zvýšené teploty v komoře umožňující délkově periodické tepelné stínění vlákna o alespoň -2 K, přičemž toto dloužení probíhá rychlostí do 50 % za minutu, vzniklý produkt se stabilizuje fixací při teplotě stejné nebo nižší než byla teplota v místě tepelného stínění, načež se vlákna rozřežou v místech tepelného stínění a paralelně se uspořádají, nejčastěji do svazků nebo záclon.

Anotace

Název vynálezu: Mikroporézní membránová dutá vlákna s podélně proměnnými mechanickými a filtračními vlastnostmi a způsob jejich přípravy

Mikroporézní membránová dutá vlákna tvořená stěnami se soustavou štěrbinových mikropórů orientovaných ve směru délky vláken mají velikost a hustotu štěrbinových mikropórů konstantní v příčném řezu vlákna a proměnnou v průběhu délky vlákna tak, že směrem ke koncům vlákna se velikost a hustota štěrbinových mikropórů snižuje. Dále je předmětem vynálezu způsob přípravy těchto mikroporézních membránových dutých vláken.